

Physique–Chimie

TSI

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC 4 heures Calculatrices autorisées

Générateur thermoélectrique

La difficulté d'alimenter en énergie électrique des habitations isolées, situées dans des endroits inaccessibles, oblige à produire l'énergie électrique sur place de façon autonome. Pour des installations domestiques, consommant une puissance modérée, les unités de production d'énergie utilisant la technologie thermoélectrique présentent des intérêts indéniables. En effet, l'utilisation de cette technologie ne nécessite pas de partie mobile (souvent bruyante), ne produit pas de gaz nocifs pour l'environnement. Par ailleurs, les thermogénérateurs, produisant de l'énergie électrique à partir d'une différence de température, récupèrent de l'énergie thermique perdue en la revalorisant, présentent une forme compacte et peuvent fonctionner très longtemps en quasi-absence de maintenance.

Ce sujet aborde un des procédés de fabrication du tellure de bismuth, matériau thermoélectrique intervenant dans certains thermogénérateurs. Il étudie ensuite le principe de fonctionnement d'un module à effet Seebeck ainsi que son dimensionnement pour alimenter une installation domestique isolée.

I Obtention de tellure de bismuth

L'effet thermoélectrique est un phénomène qui dépend de la température et de la composition chimique du matériau. Parmi les bons matériaux thermoélectriques à température ambiante, le tellure de bismuth Bi_2Te_3 est couramment utilisé.

On élabore, par électrodéposition sur un substrat adapté, des petites cellules de Bi_2Te_3 , de diamètres voisins de 50 μm , se comportant comme des microgénérateurs thermoélectriques dont la polarité dépend du dopage du matériau.

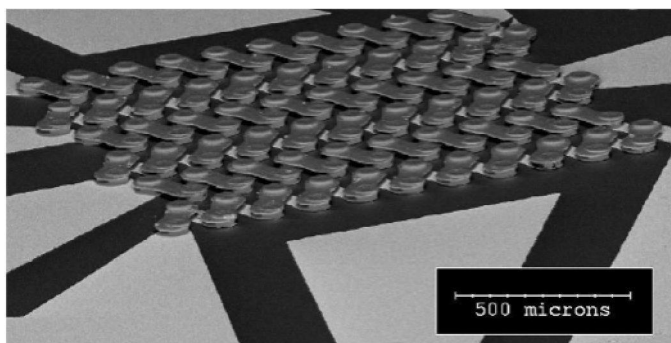


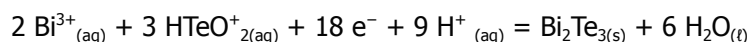
Figure 1

I.A – Introduction

L'élément tellure Te possède 52 électrons, appartient à la cinquième période et à la même colonne de la classification périodique des éléments que l'oxygène O. Sa masse molaire atomique vaut $127,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'élément bismuth Bi possède 83 électrons, appartient à la sixième période et à la même colonne de la classification périodique des éléments que l'azote N. Sa masse molaire atomique vaut $209,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Donner la configuration de la couche de valence du tellure et du bismuth.

L'élaboration par voie électrochimique du tellure de bismuth consiste à placer en solution aqueuse les espèces solubles qui pourront, avec apport d'énergie électrique, réagir sur une électrode adaptée selon la demi-équation électronique suivante :



On admettra que les électrons ne sont pas apportés par un réducteur chimique mais par un dispositif générateur électrique, non étudié dans ce problème, qui achemine les électrons jusqu'à l'électrode. Le solide $\text{Bi}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$ ainsi formé se dépose sur l'électrode.

Il convient donc d'étudier le comportement électrochimique du tellure et du bismuth en solution aqueuse.

Pour tout le problème, on utilisera la forme approchée à $T = 298 \text{ K}$, $RT\ln(10)/F \approx 0,06 \text{ V}$ et on rappelle que la charge d'une mole d'électrons est égale à $96\,500 \text{ C}$ et que $F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

I.B – Diagramme potentiel-pH du bismuth

Le diagramme simplifié du bismuth (figure 2) est tracé à $T = 298\text{ K}$, en prenant sur les frontières et pour les espèces concernées, la concentration des espèces dissoutes égale à $C_0 = 0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et en ne considérant que les espèces suivantes : $\text{Bi}_{(s)}$, $\text{Bi}_2\text{O}_{5(s)}$, $\text{Bi}_2\text{O}_{3(s)}$ et $\text{Bi}^{3+}_{(aq)}$.

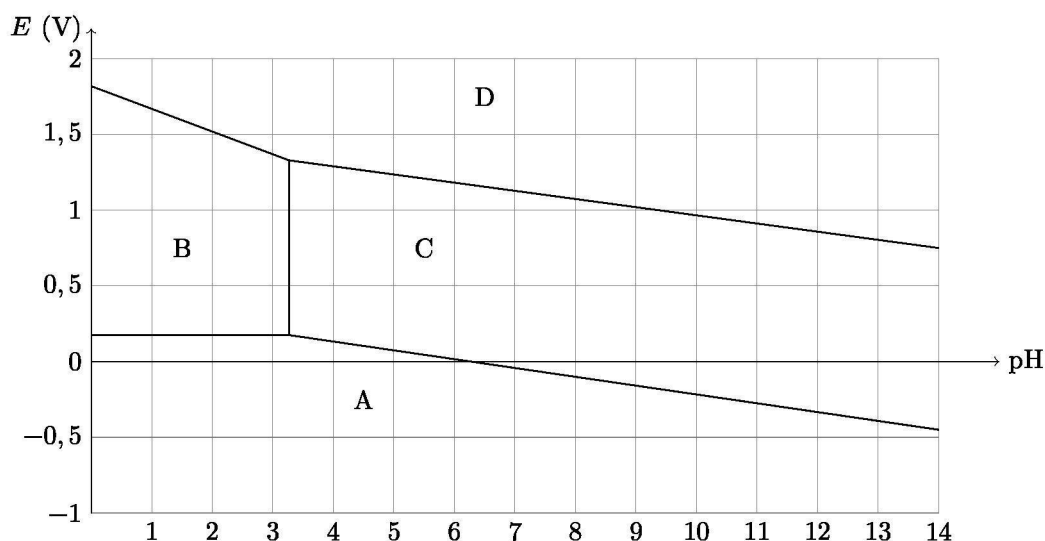


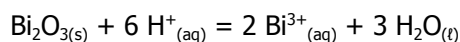
Figure 2 Diagramme potentiel-pH simplifié du bismuth

Le point d'intersection des domaines A, B, C a pour abscisse 3,37 et pour ordonnée 0,175 V et celui des domaines B, C, D a pour ordonnée 1,33 V. La frontière B/D a pour ordonnée 1,82 V à pH = 0.

I.B.1) Donner le nombre d'oxydation de l'élément bismuth dans chacune des espèces envisagées.

I.B.2) Identifier les espèces A et D sur le diagramme. On justifiera la réponse.

I.B.3) L'oxyde $\text{Bi}_2\text{O}_{3(s)}$ se dissout dans l'eau selon la réaction:



À l'aide du diagramme, calculer la constante de l'équilibre de dissociation K_s de $\text{Bi}_2\text{O}_{3(s)}$. Établir les domaines de chaque espèce puis identifier B et C.

I.B.4) À l'aide du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple $\text{Bi}^{3+}_{(aq)}/\text{Bi}_{(s)}$.

I.B.5) Écrire l'équation de la demi-réaction électronique entre les espèces C et A. Établir l'équation de la frontière entre ces deux espèces.

I.B.6) À l'aide du diagramme déterminer le potentiel standard du couple $\text{Bi}_2\text{O}_{5(s)}/\text{Bi}^{3+}_{(aq)}$, écrire la demi-équation entre ces deux espèces puis établir l'équation de la frontière.

I.B.7) Écrire la demi-réaction entre les espèces C et D. Établir l'équation de la frontière entre ces deux espèces.

I.B.8) Préciser pour chacun des domaines A, B, C et D s'il s'agit d'un domaine d'existence et dans le cas contraire, préciser la signification de l'appartenance à ce domaine.

I.B.9) L'eau intervient dans deux couples rédox. Écrire la demi-réaction électronique associée à chaque couple puis établir l'équation correspondant à sa frontière. Tracer sommairement ces deux courbes du diagramme potentiel-pH de l'eau sur le document réponse et indiquer les domaines associés à chacune des espèces intervenant dans les deux couples de l'eau.

La pression partielle de toutes les espèces gazeuses sera prise égale à 1 bar. On prendra $E^\circ(\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}) = 0,00\text{ V}$ et $E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23\text{ V}$.

I.B.10) En utilisant le diagramme potentiel-pH du bismuth superposé à celui de l'eau (document réponse), discuter de la stabilité du bismuth dans l'eau.

I.C – Diagramme potentiel-pH du tellure

On étudie le diagramme simplifié du tellure faisant intervenir les espèces $\text{Te}_{(s)}$, $\text{Te}_2^{2-}_{(aq)}$, $\text{Te}^{4+}_{(aq)}$ et $\text{HTeO}_2^+_{(aq)}$ tracé pour la température $T = 298\text{ K}$, en prenant sur les frontières, et pour les espèces concernées, la concentration de toutes les espèces dissoutes égale à $C = 0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (figure 3).

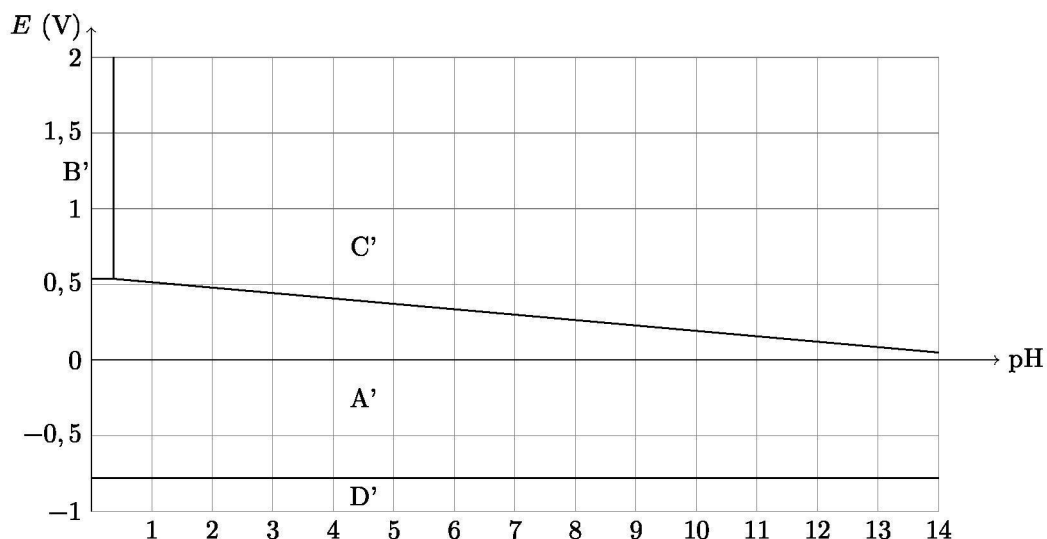


Figure 3 Diagramme potentiel-pH simplifié du tellure

Le point d'intersection des frontières des domaines A', B', C' a pour abscisse 0,37 et pour ordonnée 0,537 V. L'ion $\text{Te}^{4+}(\text{aq})$ appartient au couple acide-base $\text{Te}^{4+}(\text{aq})/\text{HTeO}_2^+(\text{aq})$ de constante K_a . La frontière entre les domaines A' et D', à pH = 0, a pour ordonnée -0,780 V.

I.C.1) Donner le nombre d'oxydation de l'élément tellure dans chacune des espèces envisagées.

I.C.2) Écrire l'équation de la réaction d'équilibre acido-basique associée au couple $\text{Te}^{4+}/\text{HTeO}_2^+$. Établir l'espèce prédominante de ce couple en fonction des valeurs du pH. Représenter ces domaines sur un axe gradué en pH où l'on fera intervenir pK_a

I.C.3) À partir du diagramme, déterminer la valeur de pK_a . Commenter sa valeur.

I.C.4) Identifier les espèces A', B', C', D' sur le diagramme. Préciser la signification de chacun de ces domaines.

I.C.5) À l'aide du diagramme, déterminer la valeur du potentiel standard du couple B'/A' puis déterminer l'équation des frontières entre A' et B' puis A' et C'.

I.C.6) À partir du diagramme, déterminer la valeur du potentiel standard du couple A'/D'.

Comment se déplace la frontière A'/D' lorsque la concentration de travail C_0 diminue ? De même comment se déplace la frontière C'/A' lorsque la concentration de travail C_0 diminue ? Lorsque les deux frontières se coupent, que peut-on prévoir pour l'espèce A' au-delà du croisement de ces deux frontières ? Écrire l'équation chimique correspondante et nommer cette réaction.

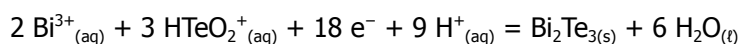
Conclure, dans les conditions du tracé de la **figure 3**, quant à la stabilité de l'espèce A' pour $0 < \text{pH} < 14$.

I.C.7) Étudier la stabilité du tellure dans l'eau.

I.D – Synthèse des résultats

La figure A du document réponse représente les diagrammes du bismuth et du tellure précédemment étudiés sur une même courbe.

I.D.1) Le dépôt électrolytique du tellure de bismuth résulte de la demi-réaction

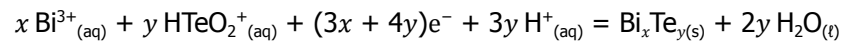


À l'aide des résultats précédents, déterminer le domaine de pH dans lequel on doit se placer pour réaliser cette demi-réaction.

I.D.2) Ce domaine de pH obtenu à l'aide des diagrammes simplifiés est modifié lorsqu'on appréhende l'étude complète du système binaire contenant du bismuth et du tellure. Nous admettrons cependant pour la suite

qu'il existe un domaine de pH dans lequel le couple $\left(\frac{\text{Bi}^{3+}_{(\text{aq})}}{\text{HTeO}_2^+_{(\text{aq})}} \right) / \text{Bi}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$ intervient et que la réaction utile à l'élaboration de $\text{Bi}_2\text{Te}_{3(\text{s})}$ est possible.

Sachant que cette réaction peut se mettre sous une forme plus générale:



déterminer le nombre d'oxydation du bismuth et du tellure dans $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{s})$.

I.D.3) La masse volumique du tellurure de bismuth vaut $7,642 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Quelle charge doit fournir le générateur relié à l'électrode où s'effectue le dépôt afin de fabriquer une cellule cylindrique de diamètre $50 \mu\text{m}$ et de hauteur $25 \mu\text{m}$?